

(19) 大韓民国特許庁 (KR)

(12) 公開特許公報 (A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C04B 41/00

(11) 公開番号 : 特 1999-013565

(43) 公開日付 : 1999 年 02 月 25 日

---

(21) 出願番号      特 1998-026732

(22) 出願日付      1998 年 07 月 03 日

---

(30) 優先権主張    97-203955    1997 年 07 月 15 日    日本 (JP)

                    97-325171    1997 年 11 月 12 日    日本 (JP)

(71) 出願人          日本ガイシ株式会社

(72) 発明者          オオハシ ツネアキ    外 3 人

(74) 代理人          ナ・ヨンファン、イ・サンソプ

審査請求 ; なし

---

(54) 耐食性部材、ウエハ設置部材及び耐食性部材の製造方法

---

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C04B 41/00(11) 공개번호 특1999-013565  
(43) 공개일자 1999년02월25일(21) 출원번호 특1998-026732  
(22) 출원일자 1998년07월03일(30) 우선권주장 97-2039551997년07월15일일본(JP)  
(71) 출원인 니폰가이시가부시키가이샤 시바타마사하루  
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56  
(72) 발명자 오하시츠네아키  
일본 기후켄 오가키시 미츠즈카쵸 1079-6  
아라키기요시  
일본 아이치켄 나고야시 덴파쿠쿠 오모테야마 3쵸메 150반지,니폰 가이시 야고토로 에이  
221  
시무라사다노리  
일본 아이치켄 이와쿠라시 이시모토케쵸 이치노츠보 19반지,라구란데루세루비에 203  
가츠다유지  
일본 아이치켄 츠타마시 아오츠카쵸 아자쇼노지 153-5  
(74) 대리인 나영환  
이상섭

심사청구: 없음

(54) 내식성 부재, 웨이퍼 설치 부재 및 내식성 부재의 제조 방법

## 요약

본 발명은 특히 500℃ 이상의 고온 영역에서, 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 노출되었을 때에도, 부식을 방지하고 입자의 발생을 방지할 수 있는 내식성 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 따른 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 내식성 있는 부재는 본체와, 이 본체의 표면에 형성되어 있는 내식층을 구비하고 있고, 내식층은 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상 원소의 플루오르화물을 함유하고 있는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 내식층은 플루오르화물로 이루어지는 막이고, 또한 본체는 질화 알루미늄 세라믹스로 이루어진다.

## 대표도

도2

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1의 내식성 부재에 있어서, 내식성 부재 표면의 내식층의 반사 전자 상을 나타내는 도면 대응 사진.

도 2는 실시예 1의 내식성 부재에 있어서, 내식성 부재의 표면 및 그 기지인 질화 알루미늄 입자의 반사 전자 상을 나타내는 도면 대응 사진.

도 3은 비교예 1의 내식성 부재에 있어서, 내식성 부재 표면의 질화 알루미늄 입자의 반사 전자 상을 나타내는 도면 대응 사진.

도 4는 비교예 1의 내식성 부재에 있어서, 내식성 부재의 표면 및 그 기지인 질화 알루미늄 입자의 반사 전자 상을 나타내는 도면 대응 사진.

도 5는 실시예 9의 내식성 부재에 있어서, 플라스마에 노출되기 전의 내식층의 단면에 있어서의 반사 전자상을 나타내는 도면 대응  
007-06-22

사진.

도 6은 실시예 9의 내식성 부재에 있어서, 플라스마에 노출된 후의 내식층의 단면에 있어서의 반사 전자 상을 나타내는 도면 대응 사진.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대한 내식성 부재, 이것을 이용한 웨이퍼 설치 부재 및 내식성 부재의 제조 방법에 관한 것이다.

초LSI(super LSI)의 메모리 용량의 확대에 수반하여 미세 가공화가 더욱 진행됨에 따라서, 화학적인 반응을 필요로 하는 공정이 증대되고 있다. 특히, 슈퍼클린(super clean) 상태를 필요로 하는 반도체 제조용 장치로는 디포지션(deposition)용 가스, 에칭용 가스, 크리닝용 가스로서, 염소계 가스, 플루오르계 가스(fluorine based gas) 등의 할로겐계 부식성 가스가 사용되고 있다.

이들 부식성 가스에 접촉시킨 상태에서 가열하기 위한 가열 장치로서, 예컨대, 열 CVD 장치 등의 반도체 제조 장치에서는, 디포지션 후에  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  등의 할로겐계 부식성 가스로 이루어지는 반도체 크리닝 가스를 이용하고 있다. 또한, 디포지션 단계에서도,  $\text{WF}$

6.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  등의 할로겐계 부식성 가스를 막(film) 형성용 가스로서 사용하고 있다.

본 출원인은 일본 특허 출원 평5-251365호에서, 표면에 플루오르화 알루미늄층(aluminum fluoride layer)이 제공된 질화 알루미늄 소결체가 상기 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 높은 내식성을 구비하는 것을 개시하였다. 즉, 예컨대  $\text{ClF}$

3 가스에 대하여 1시간 동안 질화 알루미늄 소결체를 노출시켜도, 그 표면 상태는 변화가 보이지 않았다.

또한, 본 출원인은 질화 알루미늄 소결체의 표면에, CVD법 등의 기상법(gas phase method)에 의해서 플루오르화 알루미늄막을 형성하는 것을 개시하였다(일본 특허 출원 평5-251365호 공보). 또한, 일본 특허 출원 평7-273053호 공보에서는, 반도체 웨이퍼용 정전척(electrostatic chuck) 표면의 부식을 방지하기 위해서, 정전척의 표면을 미리 플루오르로 치환하는 표면 처리를 실시하고, 정전척의 표면에 AIF

3를 생성시켜 놓는 것이 개시되어 있다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

그러나, 본 발명자가 더욱 검토를 진행시킨 바, 고온 영역, 특히 500℃ 이상의 고온 영역에서,  $\text{ClF}_3$  등의 할로겐계 부식성 가스에 대하여 질화 알루미늄질 세라믹스체를 노출시키면, 노출 조건에 따라서 세라믹스의 부식이 진행하여 입자(particle)가 발생하는 일이 있었다.

본 발명의 과제는 저온에서 고온까지 넓은 온도 범위에 걸쳐, 특히 500℃ 이상품의 고온 영역에서, 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 노출되었을 때에도, 부식을 방지하고, 입자의 발생을 방지할 수 있는 내식성 부재를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대한 내식성 부재로서, 본체와, 이 본체의 표면에 형성되어 있는 내식층을 구비하고, 상기 내식층은 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소의 플루오르화물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 내식성 부재에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 노출되는 웨이퍼 설치 부재로서, 본체와, 이 본체의 표면에 형성되어 있는 내식층을 구비하고 있고, 내식층은 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소의 플루오르화물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 웨이퍼 설치 부재에 관한 것이다.

그리고, 일반적으로 내식성 세라믹스라고 하는 것은 산, 알칼리 용액에 대한 이온 반응성을 나타내지만, 본 발명에서는 이온 반응성이 아니라 드라이 가스 또는 플라스마 중에서의 할로겐 가스 산화 환원 반응에 대한 반응성에 착안하고 있다.

본 발명자는 특히 고온 영역에서 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 노출한 경우에, 플루오르화 알루미늄 등의 부동태막이 구비되어 있는 질화 알루미늄질 세라믹스에 대해서 부식이 진행된 이유를 검토하였다. 그 결과, 부식이 진행되고 있는 내식성 부재에서는, 세라믹스의 표면의 알루미늄 플루오르화물로 이루어지는 부동태막이 거의 소실되어, 그 밑에 있는 질화 알루미늄질 입자가 부식되어 있고, 또한 질화 알루미늄질 입자의 사이에 존재하고 있는 입계상도 부식을 받고 있었다.

이러한 부식의 이유는 명확하지 않지만,  $\text{AlF}_3$ 의 증기압은 비교적 높고,  $\text{AlF}_3$ 의 증기압이 0.001 torr가 되는 온도는 약 695℃이므로, 고온 영역에서는  $\text{AlF}_3$

의 증발의 공정이 진행되고,  $\text{AlF}_3$ 로 이루어지는 부동태막이 소실된 부분의 주변에서 질화 알루미늄질 입자의 부식이 개시되는 것으로 생각되었다.

예컨대, 증기압이 0.001 torr에 달하는 온도는  $\text{MgF}_2$

이 1066℃이고,  $\text{CaF}_2$ 가 1195℃이고,  $\text{SrF}_2$ 가 1233℃이고,  $\text{BaF}_2$ 가 1065℃이고,  $\text{ScF}_3$ 가 975℃이고,  $\text{PrF}_3$ 가 1100℃이고,  $\text{EuF}_2$ 가 1134℃이고,  $\text{AlF}_3$ 가 695℃이다.

본 발명자는, 상기의 과제를 해결하기 위해서 연구를 진행시키고 있었는데, 의외로 특정한 소결조제(燒結助材, sintering aid)를 함유하는 질화 알루미늄질 세라믹스를 심한 부식성 조건하에서 부식시켰을 때에, 어떤 시점에서 부식의 진행이 정지하고, 세라믹스의 표면에 극히 내식성이 뛰어난 새로운 부동태막이 생성되고 있는 것을 발견하였다. 이 막은 놀랍게도 500℃ 이상의 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여도 극히 높은 내식성을 가지고 있는 것이었다.

따라서 본 발명에 의한 내식성 부재의 제조 방법은 질화 알루미늄 100 중량부(parts by weight)와, 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소를 100 ppm 이상, 60 중량부 이하로 함유하는 분말을 소성(燒成)함으로써, 치밀질(緻密質)의 질화 알루미늄질 세라믹스제의 소결체를 제공하고, 이어서 이 소결체를 플루오르 함유 가스의 플라스마 중에 500℃ ~ 1000℃로 유지함으로써 상기 내식층을 생성시키는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에 의한 내식성 부재의 제조 방법은 질화 알루미늄질 입자와, 질화 알루미늄질 입자의 입계에 존재하는 입계상을 구비하고 있는 질화 알루미늄질 세라믹스로서, 입계상 중에 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소가 함유되어 있는 질화 알루미늄질 세라믹스로 이루어지는 본체를 준비하고, 이어서 이 본체를 플루오르 함유 가스의 플라스마 중에 500℃ ~ 1000℃로 유지함으로써 내식층을 생성시키는 것을 특징으로 한다.

질화 알루미늄을 소결시킬 때에는, 소결 공정을 촉진시키고, 또한 소결체의 열전도율이라든지 기계적 강도를 높게 하기 위해서, 산화이트륨(yttria) 등의 소결조제를 첨가할 수 있다. 이러한 소결조제는 소결의 종료 후에는 질화 알루미늄 입자의 입계상에 많이 존재한다. 종래의 지식으로는, 소결조제를 함유하는 질화 알루미늄질 세라믹스를 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 노출시키면, 플루오르 라디칼 등이 입계상을 따라서 확산하여 입계의 부피가 변화하고, 질화 알루미늄 입자가 탈락하여 부식이 조기에 진행되는 것으로 생각되었다.

그러나, 놀랍게도 이러한 질화 알루미늄질 세라믹스를 특정의 심한 고온 조건에서 고출력의 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 노출시키면, 상기와 같은 부동태막이 생성되는 것을 발견하였다.

이 부동태막은 현저한 성분으로서 희토류 원소 또는 알칼리토류 원소의 플루오르화물을 함유하고 있었다. 이들 성분은 플루오르화 알루미늄과 같이 높은 내식성을 가지고 있는 것 이외에도, 플루오르화 알루미늄과 비교하여 한층 더 높은 고온에서도 증발하기 어려운 점이, 본 발명의 내식성 부재가 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대해 현저한 내식성이 있는 것에 공헌하고 있는 것으로 생각된다.

본 발명자는 더욱 연구를 진행시켜, 내식성 부재의 본체로서 질화 알루미늄질 세라믹스제의 본체 이외의 재질로 이루어지는 본체를 사용하고, 이 본체의 표면에 기상법 등에 의해서, 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소의 플루오르화물로 이루어지는 내식층을 형성한 경우에도, 극히 온도가 하강한 영역에서 할로겐계 부식성 가스에 대해 높은 내식성을 장기간에 걸쳐 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

본 실시 형태에서는, 특히 내식층은 플루오르화물로 이루어지는 막인 것이 바람직하고, 이로써 넓은 범위에 걸쳐 거의 균질한 보호를 제공할 수 있다.

좀 더 상세히 설명하면, 전기 음성도가 높은 플루오르의 화합물층을 형성함으로써, 플루오르계 가스 및 전기 음성도가 플루오르보다도 낮은 염소계 가스, 브롬계 가스에 대한 안정성을 확보할 수 있다. 더욱이, 증기압이 낮은 희토류 원소 또는 알칼리금속의 플루오르화물로 함으로써, 고온에서의 안정성도 확보할 수 있다.

플루오르화물로는 전술한 것이 바람직하고, 플루오르화 마그네슘인 것이 특히 바람직하다.

또한, 본체는 금속 알루미늄, 금속 규소, 내열성 합금, 질화 규소질 세라믹스, 탄화 규소질 세라믹스, 알루미늄, 탄화 붕소 및 산화 규소로 이루어지는 군에서 선택된 재질로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

또한, 본 발명자는 더욱 검토를 진행시킨 결과, 본체의 표면에 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소의 화합물로 이루어지는 표면층을 형성하고, 이 표면층을 플루오르 함유 가스의 플라스마 중에 500℃ ~ 1000℃로 유지함으로써, 상기 플루오르화물로 이루어지는 내식층을 생성시킬 수 있는 것을 발견하였다. 이로써 한층 확실하고 용이하게, 상기 플루오르화물로 이루어지는 내식층을 생성시킬 수 있다.

이 표면층의 재질은 특별히 한정되지 않지만, 희토류 원소와 알루미늄과의 단독 산화물 또는 2종류 이상의 금속 산화물로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 표면층은 Y

$2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 이원계 산화물 및  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 으로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 산화물로 이루어진다.

이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

본 발명의 내식성 부재가 대상으로 하는 할로겐계 부식성 가스의 플라스마로서는  $\text{ClF}_3$  가스,  $\text{NF}_3$  가스,  $\text{CF}_4$  가스,  $\text{WF}_6$  외에,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  등에 대하여 안정한 것을 발견하였다.

본 발명의 내식성 부재를 웨이퍼 설치 부재, 특히 반도체 웨이퍼를 설치하기 위한 서스셉터(susceptor)로서 사용하면, 크리닝 가스, 에칭 가스에 대하여 안정한 구조 부품을 제공할 수 있는데다가, 반도체의 불량 원인이 되는 입자라든지 오염의 발생을 장기간에 걸쳐 방지할 수 있다. 이로써, 특히 DRAM, 4M 등의 고집적도(high integrated) 반도체의 제조에도 비로소 양호하게 대응할 수 있게 되었다.

본 발명을 적외선 램프 가열에 의해서 발열하는 서스셉터, 반도체 가열용 세라믹스 히터, 세라믹스 히터의 발열면에 설치되어 있는 서스셉터, 정전척용 전극이 매설되어 있는 서스셉터, 정전척용 전극 및 저항 발열체가 매설되어 있는 서스셉터, 고주파 플라스마 발생용 전극이 매설되어 있는 서스셉터, 고주파 플라스마 발생용 전극 및 저항 발열체가 매설되어 있는 서스셉터에 대하여 적용하면, 반도체의 막 형성용, 크리닝용을 불문하고 지극히 유익하다. 이들은,  $500^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 할로겐계 부식성 가스에 대하여 노출되는 일도 있으므로, 유용한 재료가 요망되고있기 때문이다.

또한, 본 발명의 내식성 부재는 더미 웨이퍼(dummy wafer), 섀도링(shadow ring), 고주파 플라스마를 발생시키기 위한 튜브, 고주파 플라스마를 발생시키기 위한 돔(dome), 고주파 투과창, 적외선 투과창, 반도체 웨이퍼를 지지하기 위한 리프트 핀(lift pinn), 샤워판(shower plate) 등의 각 반도체 제조용 장치의 기체(基體)로서 사용할 수 있다.

서스셉터 중에 매설되는 금속 부재는 보통은 질화 알루미늄 분말과 동시에 소성하기 때문에, 고융점 금속으로 형성하는 것이 바람직하다. 이러한 고융점 금속으로서는 탄탈( $\text{Ta}$ ), 텅스텐( $\text{W}$ ), 몰리브덴( $\text{Mo}$ ), 백금( $\text{Pt}$ ), 레늄( $\text{Re}$ ), 하프늄( $\text{Hf}$ ) 및 이것들의 합금을 예시할 수 있다. 반도체 오염 방지의 관점에서 탄탈, 텅스텐, 몰리브덴, 백금 및 이것들의 합금이 바람직하다.

또한, 할로겐계 부식성 가스로 이루어지는 크리닝 가스, 에칭 가스는 반도체제조업 이외의 화학 공업에서 사용하고 있지만, 이 분야에서의 내식성 부재에 대하여라도 본 발명은 유효하다.

상기 희토류 원소로는 Y, Yb, Ce, Pr, Eu가 특히 바람직하고, 상기 알칼리토류 원소로는 Mg, Ca, Sr, Ba가 바람직하다.

또한, 이들 중에서도 이온 반경이  $0.9\text{\AA}$  이상의 것이 특히 바람직하다. 이 이온 반경은 R.D. Shannon 및 C.T. Prestwitz, 「Acta Cryst.」 B25, 925 페이지(1969년)의 방법에 의한 6배위(six coordination)인 경우의 이온 반경이다. 이것에는 La

$3^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ 가 있다.

본 발명의 전술한 각 제조 방법을 실시할 때에, 질화 알루미늄 원료 분말로서는 직접 질화법에 의한 분말을 사용할 수 있고, 환원 질화법에 의한 분말도 사용할 수 있다.

또한, 희토류 원소 및/또는 알칼리토류 원소는 질화 알루미늄의 원료 분말에 대하여, 여러가지 형태로 첨가할 수 있다. 예컨대, 질화 알루미늄 원료 분말 중에, 희토류 원소 및/또는 알칼리토류 원소의 단체(單體, single body), 또는 그 화합물의 분말을 첨가할 수 있다. 소결조제의 첨가량이 60 중량부를 초과하면, 얻어지는 질화 알루미늄질 세라믹스의 열전도율이  $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$  미만으로 내려가고, 실용적이지 않게 되는 경향이 있다.

희토류 원소 또는 알칼리토류 원소의 화합물로서는, 일반적으로 희토류 원소의 산화물이 가장 입수하기 쉽다. 희토류 원소 또는 알칼리토류 원소의 질산염, 황산염, 알콕사이드(alkoxide), 플루오르화물 등의 화합물을 이들 화합물을 용해시킬 수 있는 용제에 용해시켜 용액을 얻고, 이 용액을 질화 알루미늄 원료 분말에 대하여 첨가할 수 있다. 이로써, 희토류 원소가 소결체의 각 부분에 균일하게 분산되기 쉽다.

조합 공정에서는, 용제 중에 질화 알루미늄 원료 분말을 분산시키고, 이 속에 희토류 원소 및/또는 알칼리토류 원소의 화합물을 산화물 분말이라든지 용액의 형태로 첨가할 수 있다. 혼합할 때에는, 단순한 교반에 의해서도 가능하지만, 상기 원료 분말 중의 응집물을 분쇄할 필요가 있는 경우에는, 포트 밀(pot mil), 트로멜(trommel), 어트리션 밀(attrition mill) 등의 혼합 분쇄기를 사용할 수 있다. 첨가물로서, 분쇄용의 용매에 대하여 가용성(可溶性)이 있는 것을 사용한 경우에 있어서, 혼합 분쇄 공정을 행하는 시간은 분말의 분쇄에 필요한 최소한의 단시간으로 좋다. 또한, 폴리비닐알콜 등의 바인더 성분을 첨가할 수 있다.

이 분쇄용 용제를 건조하는 공정은 스프레이 드라이법이 바람직하다. 또한, 진공 건조법을 실시한 후에, 건조 분말을 체(sieve)를 통해서 그 입자 크기를 조정하는 것이 바람직하다.

분말을 성형하는 공정에서 원반 형상의 성형체를 제조하는 경우에 금형 프레스법을 사용할 수 있다. 성형 압력은  $100\text{ kgf}/\text{cm}^2$  이상으로 하는 것이 바람직하지만, 형태를 유지할 수 있다면, 특별히 한정되지 않는다. 분말 상태에서 핫 프레스다이스 중에 충전하는 것도 가능하다. 성형체 내에 바인더를 첨가한 경우에는, 소성에 앞서, 산화 분위기 속에서  $200^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 탈지(degreasing)를 행할 수 있다.

이어서, 성형체를 바람직하게는 핫 프레스법, 핫 아이소스태틱(isostatic) 프레스법 등에 의해서 소성한다. 핫 프레스법 또는 핫 아이

수스택틱 프레스법을 채용한 경우의 압력은 50 kgf/cm<sup>2</sup> 이상인 것이 바람직하고, 200 kgf/cm<sup>2</sup> 이상이 더욱 바람직하다. 이 상한은 특별히 한정되지 않지만, 몰드 등의 질도구(furnace tool)의 손상을 방지하기 위해서는, 실용상은 1000 kgf/cm<sup>2</sup> 이하가 바람직하다.

또한, 소성시의 최고 온도까지, 50℃/시간 이상, 1500℃/시간 이하의 온도 상승 속도로 온도를 상승시키는 것이 바람직하다. 최고 온도는 1700℃~2300℃으로 하는 것이 바람직하다. 최고 온도가 2300℃를 초과하면, 질화 알루미늄의 분해가 시작된다. 최고 온도가 1700℃ 미만이면, 입자의 효과적인 성장이 억제된다.

이러한 소결체 등의 질화 알루미늄질 세라믹스제의 재질을 플루오르 함유 가스의 플라스마중에 500℃~1000℃로 유지할 때에는, 오히려 심한 조건을 채용하는 것이 바람직하다. 예컨대, 온도는 600℃~800℃이 더욱 바람직하고, 플라스마 출력은 500W 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 공정에서의 내식층의 생성 과정에 관하여는 후술한다.

또한, 상기 플루오르화물로 이루어지는 막을 본체 상에 생성시키는 방법은 막에 결함이라든지 핀홀(pin-hole)이 생성되지 않는 한, 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 본체의 형상이 복잡하거나, 대형인 경우에는 이온 도금법이 바람직하고, 커버 플레이트(cover plate)와 같은 단순한 형상의 것이라든지 소형의 제품의 경우에는, 스퍼터링법(sputtering method)이 바람직하다. 또, 이들 방법으로 코팅을 하는 경우에는, 본체의 표면에서 미리 역스퍼터링(reverse sputtering)을 하는 등의 방법에 의해서, 본체의 표면을 미리 청정화하여 두는 것이 바람직하다. 또한, 화학적 증기상 성장법, 용사법(spraying method), 분말 도포+열처리도 채용할 수 있다.

또한, 내식층의 두께에 관해서도, 크랙(crack)이라든지 박리 등의 결함이 없으면 특별히 제한되지 않지만, 내식층이 지나치게 두꺼우면, 기재와 내식층 사이의 열팽창차에 기인하는 열응력에 의해서, 내식층에 파열(fracture)이라든지 크랙 등이 생기기 쉽게 되므로, 10μm 이하로 하는 것이 바람직하고, 4μm 이하로 하는 것이 한층 더 바람직하다.

또한, 내식층에 핀홀이 생기지 않도록 하기 위해서는, 내식층의 두께를 0.2μm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 1μm 이상으로 하는 것이 한층더 바람직하다.

이하, 더욱 구체적인 실험 결과에 관해서 진술한다.

[실시에 1] 질화 알루미늄질 세라믹스의 제조우선, 아래와 같이 하여 질화 알루미늄질 세라믹스를 제조하였다. 원료 분말로는 환원 질화법에 의해서 얻어진 질화 알루미늄 분말을 사용하였다. 이트륨의 질산염을 이소프로필 알콜에 용해시켜 첨가제 용액을 제조하고, 이 첨가제 용액을 질화 알루미늄 원료 분말에 대하여, 포트 밀을 사용하여 혼합하였다. 질화 알루미늄을 100 중량부로 할 때의 이트륨의 첨가량을 4 중량부로 하였다. 이트륨의 이온 반경은 0.89 Å이었다.

이 원료 분말을 200 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1축 가압 성형함으로써, 직경 200mm의 원반형 성형체를 제작하였다. 이 원반형 성형체를 핫 프레스 몰드 중에 배치하고, 밀봉하였다. 300℃/시간의 온도 상승 속도로 온도를 상승시키고, 이 때에 실온~1000℃의 온도 범위에서 감압을 행하고, 1000℃에 도달한 후, 질소 가스를 2 atm에서 도입하는 동시에, 압력을 200 kgf/cm<sup>2</sup>까지 단계적으로 상승시켰다. 최고 온도를 1900℃로 하고, 최고 온도에서 4시간 유지하였다. 300℃/시간의 냉각 속도로 1000℃까지 냉각하고, 노(furnace)를 냉각하여 질화 알루미늄 소결체를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 질화 알루미늄질 세라믹스의 전도율은 180 W/m·K이었다.

내식층의 생성NF<sub>3</sub> 다운플로우 플라스마 속에서, 700℃로 상기 소결체를 2시간 유지한다. 단 NF

<sub>3</sub> 가스를 ICP(유량은 100 sccm, 13.56 MHz, 1 kW)로 여기하고, 가스 압력을 5 torr로 하였다. 얻어진 내식성 부재에 관해서, 표면을 반사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 도 1, 도 2에 나타낸다. 다만, 도 1은 내식층을 표면측에서 볼 때의 사진이고, 도 2는 내식층 및 그 기지(matrix)인 질화 알루미늄 소결체를 절단하고, 절단면을 연마하고나서 비스듬히 상측으로부터 촬영한 사진이다.

여기서, 촬영 부분의 표면 영역에서, 가벼운 원자가 존재하면 검게 되는 경향이 있고, 무거운 원자가 존재하면 희게 되는 경향이 있어, 이들 원자의 존재 비율이 사진중에 농담(濃淡)으로서 나타난다. 도 1, 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 내식성 부재는 표면 영역을 제외하면 질화 알루미늄 입자와, 그 사이의 입계상이 잔류하고 있다. 한편, 표면에는 질화 알루미늄 입자도 입계상도 잔존하고 있지 않고, 서브 마이크론(submicron) 오더의 극히 미세한 대략 구형인 입자가 거의 똑같이 표면에 다수 밀접하여 돌출하고 있어, 표면층을 형성하고 있다. 이 표면층에는 부식은 보이지 않는다.

기지인 질화 알루미늄 입자는 검은 빛을 띠고 있고, 비교적 가벼운 원소인 알루미늄 존재를 나타내고 있다. 한편, 표면에 있는 미세한 입자는 약간 회색을 띠고 있고, 질화 알루미늄 입자보다도 무거운 원소가 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 함께, 특히 도 1에서는, 표면에는 백색 영역도 보이는데, 이것은 이트륨이 다량으로 존재하고 있는 부분이다. 또한, 표면층을 형성하고 있는 미세한 입자의 경계에서는, 기지인 질화 알루미늄 입자가 보이고 있다. 또한, 표면 내식층의 두께는 약 0.5 μm이었다.

이 표면 내식층의 원소 분포를 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)에 의해서 측정하였다. 이 결과, 주로 알루미늄, 이트륨, 질소, 플루오르, 산소가 존재하고 있고, 알루미늄의 중량과 이트륨의 중량의 합계에 대한 이트륨의 중량 비율은 30%이었다. 또한, 이트륨은 플루오르화물로서 존재하고 있지만, 일부는 가넷(garnet)으로서 잔류하고 있을 가능성도 있다. 또한, 표면에는 플루오르화 알루미늄의 막은 소실되어 있었다.

그 이유는 다음과 같이 추측할 수 있다. 즉, NF

<sub>3</sub> 가스 플라스마에 노출되어 있을 때에 AlF<sub>3</sub>의 대부분이 증발하고, 질화 알루미늄 입자가 심히 부식되었다. 이 때에, 동시에 질화 알루미늄 입자의 입계층도 부식을 받고, 입계층 중의 산화 이트륨이 플루오르화된 것으로 생각된다. 이 때에, 이트륨의 양은 질화 알루미늄 입자에 비하여 소량이고, 다량의 플루오르화 이트륨은 응집하기 어렵기 때문에, 서브 마이크론 오더의 지름을 가지고 있는 미세한 입자가 질화 알루미늄의 표면에 생성되어, 내식층을 생성한 것으로 생각된다.



부식시험내식성 부재를 1CP에서 여기한 600℃, 1 torr의 NF<sub>3</sub> 가스 속에서 10시간 유지하였다. 다만 유량은 100 sccm이고, 13.56 MHz, 1 kW의 조건에서 여기하였다. 내식성 부재에 관해서, 반응 전후의 중량을 측정한 결과, 내식성 시험후에는, 2 mg/cm<sup>2</sup>의 감소가 보였다.

[실시에 2] 실시예 1과 동일하게 질화 알루미늄 소결체를 제조하였다. 다만, 소결조제로 하여 카르시아(calcia)를 칼슘으로 환산하여 0.03 중량부 첨가하였다. 여기서, 칼슘 이온의 이온 반경은 1.00 Å이었다. 얻어진 질화 알루미늄 소결체의 전도율은 80 W/m·K 이었다.

이 소결체를 CF<sub>4</sub> 다운플로우 플라즈마 속에서, 650℃로 3시간 유지하였다. 다만, CF

<sub>4</sub> 가스를 ICP(유량은 100 sccm, 13.56 MHz, 1 kW)로 여기하고, 가스 압력을 5 torr로 하였다. 얻어진 내식성 부재에 관해서, 표면을 반사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 실시예 1과 거의 동일하였다. 또한, 내식층의 두께는 3 μm이고, 주로 알루미늄, 칼슘, 질소, 플루오르, 산소가 존재하고 있으며, 알루미늄의 중량과 칼슘의 중량의 합계에 대한 칼슘의 중량 비율은 20%이었다. 또한, 칼슘은 플루오르화물로서 존재하고 있지만, 일부는 가넷으로서 잔류하고 있을 가능성도 있다. 또한, 표면에는, 플루오르화 알루미늄의 막은 소실되어 있었다.

이 내식성 부재에 관해서, 실시예 1과 같이 하여 내식성 시험을 한 결과, 내식성 시험 후에는, 5 mg/cm<sup>2</sup>의 감소가 보였다.

[실시에 3] 실시예 1과 동일하게 하여 질화 알루미늄 소결체를 제조하였다. 다만, 소결조제로서 3산화2란탄을 란탄으로 환산하여 8.5 중량부 첨가하였다. 여기서, 란탄 이온의 이온 반경은 1.06 Å이었다. 얻어진 질화 알루미늄 소결체의 전도율은 140 W/m·K 이었다.

이 소결체를 NF<sub>3</sub> 다운플로우 플라즈마 속에서, 650℃로 3시간 유지하였다. 다만, NF

<sub>3</sub> 가스를 ICP(유량은 100 sccm, 13.56 MHz, 1 kW)로 여기하고, 가스 압력을 5 torr로 하였다. 얻어진 내식성 부재에 관해서, 표면을 반사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 실시예 1과 거의 같았다. 또한, 내식층의 두께는 2 μm이고, 주로 알루미늄, 란탄, 질소, 플루오르, 산소가 존재하고 있고, 알루미늄의 중량과 란탄의 중량의 합계에 대한 란탄의 중량 비율은 60%이었다. 또한, 란탄은 플루오르화물로서 존재하고 있지만, 일부는 가넷으로서 잔류하고 있을 가능성도 있다. 또한, 표면에는 플루오르화 알루미늄의 막은 소실되어 있었다.

이 내식성 부재에 관해서, 실시예 1과 동일하게 하여 내식성 시험을 한 결과, 내식성 시험 후에는, 0.1 mg/cm<sup>2</sup>의 감소가 보였다.

[실시에 4] 실시예 1과 동일하게 하여 질화 알루미늄 소결체를 제조하였다. 다만, 소결조제로서 탄산스트론튬을 스트론튬으로 환산하여 0.89 중량부 첨가한다. 여기서, 스트론튬 이온의 이온 반경은 1.16 Å이었다. 얻어진 질화 알루미늄 소결체의 열전도율은 150 W/m·K 이었다

이 소결체를 NF<sub>3</sub> 다운플로우 플라즈마 속에서, 700℃로 2시간 유지하였다. 다만, NF

<sub>3</sub> 가스를 ICP(유량은 100 sccm, 13.56 MHz, 1 kW)로 여기하고, 가스 압력을 5 torr로 하였다. 얻어진 내식성 부재에 대해서, 표면을 반사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 실시예 1과 거의 동일하였다. 또한, 내식층의 두께는 6 μm이고, 주로 알루미늄, 스트론튬, 질소, 플루오르, 산소가 존재하고 있어, 알루미늄의 중량과 스트론튬의 중량의 합계에 대한 스트론튬의 중량 비율은 60%이었다. 플루오르화 알루미늄의 막은 소실되어 있었다.

이 내식성 부재에 관해서, 실시예 1과 동일하게 내식성 시험을 한 결과, 내식성 시험 후에는, 0.1 mg/cm<sup>2</sup>의 감소가 보였다.

[실시에 5] 실시예 1과 동일하게 하여 질화 알루미늄 소결체를 제조하였다. 다만, 소결조제로서, 카르시아를 칼슘으로 환산하여 0.03 중량부 첨가하고, 또한 산화 이트륨을 이트륨으로 환산하여 2.4 중량부 첨가하였다. 얻어진 질화 알루미늄 소결체의 열전도율은 170 W/m·K 이었다.

이 소결체를 NF<sub>3</sub> 다운플로우 플라즈마 속에서, 700℃로 2시간 유지하였다. 다만, NF

<sub>3</sub> 가스를 ICP(유량은 100 sccm, 13.56 MHz, 1 kW)로 여기하고, 가스 압력을 5 torr로 하였다. 얻어진 내식성 부재에 대해서, 표면을 반사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 실시예 1과 거의 동일하였다. 또한, 내식층의 두께는 5 μm이고, 주로 알루미늄, 칼슘, 이트륨, 질소, 플루오르, 산소가 존재하고 있어, 알루미늄, 칼슘 및 이트륨의 중량의 합계에 대한 칼슘 및 이트륨의 합계 중량의 비율은 35%이었다. 플루오르화 알루미늄 막은 소실되어 있었다.

이 내식성 부재에 관해서, 실시예 1과 동일하게 내식성 시험을 한 결과, 내식성 시험 후에는, 6 mg/cm<sup>2</sup>의 감소가 보였다.

[비교예 1] 실시예 1과 동일하게 질화 알루미늄 소결체를 제조하였다. 이 소결체를, ClF

<sub>3</sub> 가스속에서, 600℃로 3시간 유지하였다. 다만, ClF

<sub>3</sub> 가스의 압력을 5 torr로 하였다.

얻어진 내식성 부재의 반사 전자 현미경에 의한 사진을 도 3, 도 4에 나타낸다. 다만, 도 3은 내식층을 표면측에서 볼 때의 사진이고, 도 4는 내식층 및 그 기지인 질화 알루미늄 소결체를 절단하고, 절단면을 연마하고 나서, 비스듬히 상측으로부터 촬영한 사진이다.

여기서, 내식성 부재의 표면 영역에는 부식 도중의 질화 알루미늄 입자가 나타나 있고, 또한 입계상도 나타나 있다. 각 입자의 내부를 향하여 부식이 진행하고 있었다. 또한 플루오르화 알루미늄층은 보이지 않았다.

이 내식성 부재에 관해서, 실시예 1과 동일한 내식성 시험을 한 결과, 내식성 시험 후에는 40 mg/cm<sup>2</sup>의 감소가 보였다.

[비교예 2] 실시예 1과 동일하게 질화 알루미늄 소결체를 제조하였다. 이 소결체에 대해서, 실시예 1과 같이 하여 내식성 시험을 한 결과, 내식성 시험 후에는 100 mg/cm<sup>2</sup>의 감소가 보였다.

[실시예 6] 세로 20mm, 가로 20mm, 두께 1mm의 평판형상의 본체를 준비하였다. 다만, 본체의 재질은 금속 알루미늄(JIS A 1050: 95% 알루미늄), 알루미늄(치밀질의 95% 알루미늄), 질화 알루미늄(95% 또는 99.9%), 석영 유리 또는 탄화 규소(상압 소결에 의해서 얻어진 치밀질 탄화 규소)로 하였다. 마그네트론 스퍼터링법에 의해서, 두께 1 μm의 플루오르화 마그네슘으로 이루어지는 내식층을 생성시켰다. 이 때의 조건은 스퍼터링압 0.7~5Pa, 200W, 1~10시간, 아르곤의 유량 18 sccm으로 하였다.

각 내식성 부재를, ICP에서 여기한 600℃, 0.1 torr의 ClF

<sub>3</sub> 플라스마 속에서 5시간 유지하였다. ClF

<sub>3</sub>의 유량은 75 sccm이고, 아르곤의 유량은 5 sccm이다. 각 내식성 부재에 관해서, 반응 전후의 중량을 측정한 결과, 내식성 시험 후의 부식 감량은 어느 것이나 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 미만이고, 내식층의 박리나 크랙도 보이지 않았다.

[실시예 7] 세로 20mm, 가로 20mm, 두께 1mm의 평판형상의 본체를 준비하였다. 다만, 본체의 재질은, 치밀질의 질화 알루미늄(96%)으로 하였다. 마그네트론 스퍼터링법에 의해서, 두께 1 μm의 플루오르화 마그네슘, 플루오르화 칼슘, 플루오르화 이트륨 또는 MgF

<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>/AlN 으로 이루어지는 각 내식층을 생성시켰다. 이 때의 조건은 스퍼터링압 0.7~5Pa, 200W, 1~10시간, 아르곤의 유량 18 sccm으로 하였다.

각 내식성 부재를, ICP에서 여기한 600℃, 0.1 torr의 ClF

<sub>3</sub> 플라스마 속에서 5시간 유지하였다. ClF

<sub>3</sub>의 유량은 75 sccm이고, 아르곤의 유량은 5 sccm이다. 각 내식성 부재에 관해서, 반응 전후의 중량을 측정한 결과, 내식성 시험 후의 부식 감량은 어느 것이나 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 미만이고, 내식층의 박리나 크랙도 보이지 않았다.

[실시예 8] 세로 20mm, 가로 20mm, 두께 1mm의 평판형상의 본체를 준비하였다. 다만, 본체의 재질은 치밀질인 질화 규소(99%)로 하였다. 마그네트론 스퍼터링법에 의해서, 두께 0.2 μm, 1 μm 또는 4 μm의 플루오르화 마그네슘으로 이루어지는 각 내식층을 생성시켰다. 이 때의 조건은 스퍼터링압 0.7~5Pa, 200W, 1~10시간, 아르곤 유량 18 sccm으로 하였다.

각 내식성 부재를, ICP에서 여기한 600℃, 0.1 torr의 ClF

<sub>3</sub> 플라스마 속에서 5시간 유지하였다. ClF

<sub>3</sub>의 유량은 75 sccm이고, 아르곤의 유량은 5 sccm이다. 각 내식성 부재에 관해서, 반응 전후의 중량을 측정하였다. 이 결과, 내식성 시험 후의 부식 감량은 어느 것이나 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 미만이고, 내식층의 박리나 크랙도 보이지 않았다.

[비교예 3] 실시예 8에 있어서, 치밀질의 질화 규소(99%)로 이루어지는 본체에 내식층을 설치하는 일 없이, 실시예 8과 동일하게 내식제 시험에 제공하였다. 이 결과, 내식성 시험 후의 부식 감량은 16 mg/cm<sup>2</sup>이었다.

[실시예 9] 치밀질의 96% 질화 알루미늄제 히터에, 이온 도금법에 의해서 두께 1 μm의 플루오르화 마그네슘으로 이루어지는 내식층을 생성시켰다.

이 히터를 ICP에서 여기한 0.1 torr의 ClF

<sub>3</sub> 플라스마 속에서 열 사이클 시험에 사용하였다. ClF

<sub>3</sub>의 유량을 75 sccm으로 하고, 아르곤의 유량은 5 sccm으로 하였다. 200℃와 700℃ 사이에서 온도 상승과 온도 하강을 반복하고, 5사이클의 온도 상승 하강을 실시하였다. 각 사이클마다 700℃에서 1시간 유지하였다. 히터의 내식성 시험 후의 부식 감량은 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 미만이고, 내식층의 박리나 크랙도 보이지 않았다.

도 5는 플라스마에의 노출 전에, 내식층의 단면의 연마면을 반사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 나타내는 전자 현미경 사진이고, 도 6은 플라스마에의 노출 후에 내식층의 단면의 연마면을 반사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 나타내는 전자 현미경 사진이다. 플라스마에의 노출 후에도 내식층에 현저한 변화는 보이지 않고, 또한 박리나 크랙 등의 결함이라든지 그 외의 변질도 보이지 않은 것을 알 수 있다.



[실시에 10] 치밀질의 99.9% 질화 알루미늄제 커버 플레이트(직경 210mm, 두께 10mm의 원판형상)에, 마그네트론 스퍼터링법에 의해서 실시예 6과 동일한 조건으로 두께 1 $\mu$ m의 플루오르화 마그네슘으로 이루어지는 내식층을 생성시켰다.

이 커버 플레이트를 ICP에서 여기한, 0.1 torr의 ClF

3 플라스마 속에서 열 사이클 시험에 사용하였다. ClF

3의 유량은 75 sccm이고, 아르곤의 유량은 5 sccm으로 하였다. 200℃와 715℃ 사이에서 온도 상승과 온도 하강을 반복하고, 5사이클의 온도 상승-하강 사이클을 실시하였다. 5회의 열 사이클을 실시할 때에, 715℃에서 총 78시간 유지하였다. 커버 플레이트의 내식성 시험 후의 부식 감소량은 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 미만이고, 내식층의 박리나 크랙도 보이지 않았다.

### 발명의 효과

이상 진술한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 저온 영역에서 고온 영역까지 넓은 온도 범위에 걸쳐서, 특히 500℃ 이상의 고온 영역에서, 할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 내식성 부재를 노출시켰을 때에도, 내식성 부재 표면의 부식을 방지하고 입자의 발생을 방지할 수 있다.

### (57)청구의 범위

#### 청구항1

할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 대하여 내식성이 있는 부재로서, 본체와, 상기 본체의 표면에 형성되어 있는 내식층을 구비하고 있고, 상기 내식층은 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소의 플루오르화물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항2

제1항에 있어서, 상기 내식층은 상기 플루오르화물로 이루어지는 막(film)인 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 플루오르화물은 플루오르화 마그네슘인 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 본체는 금속 알루미늄, 금속 규소, 내열성 합금, 질화규소질 세라믹스, 탄화규소질 세라믹스, 알루미늄, 탄화붕소 및 산화규소로 이루어지는 군에서 선택된 재질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 본체는 질화 알루미늄질 세라믹스로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항6

제5항에 있어서, 상기 내식층에 있어서, 알루미늄, 희토류 원소 및 알칼리토류 원소의 원소수의 총합에 대한 희토류 원소 및 알칼리토류 원소의 원소수의 총합이 20% 이상, 100% 이하인 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항7

제1항 또는 제2항에 있어서, 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 상기 원소는 0.9 Å 이상의 이온 반경을 갖는 원소인 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 내식층의 두께는 0.2  $\mu$ m 이상, 10  $\mu$ m 이하인 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항9

제8항에 있어서, 상기 내식층은 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소의 플루오르화물을 함유하는 입상물(particle-type substance)에 의해서 형성되는 것을 특징으로 하는 내식성 부재.

#### 청구항10

청구항 1의 내식성 부재를 제조하는 방법으로서, 상기 본체와, 이 본체의 표면에 형성되어 있고 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한종류 이상의 원소의 화합물로 이루어지는 표면층을 구비하고 있는 기재를 준비하는 단계와, 상기 기재를 플루오르 함유 가스의 플라스마 중에 500℃~1000℃로 유지함으로써 상기 내식층을 생성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로

하는 내식성 부재의 제조 방법.

#### 청구항11

제10항에 있어서, 상기 표면층은  $Y_2O_3-Al_2O_3$ 의 이원계 산화물 및  $Y_3Al_5O_{12}$ 으로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성 부재의 제조 방법.

#### 청구항12

청구항 2의 내식성 부재를 제조하는 방법으로서, 상기 플루오르화물로 이루어지는 막을 상기 본체 상에 생성시키는 것을 특징으로 하는 내식성 부재의 제조 방법.

#### 청구항13

청구항 5의 내식성 부재를 제조하는 방법으로서, 질화 알루미늄 100 중량부와, 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로부터 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소를 100 ppm이상, 60 중량부 이하로 함유하는 분말을 소성(燒成)함으로써, 치밀질의 질화 알루미늄질 세라믹스체의 소결체를 제조하는 단계와, 상기 소결체를 불소 함유 가스의 플라스마 중에  $500^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 로 유지함으로써 상기 내식층을 생성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 부재의 제조 방법.

#### 청구항14

청구항 5의 내식성 부재를 제조하는 방법으로서, 질화 알루미늄질 입자와, 상기 질화 알루미늄질 입자의 입계에 존재하는 입계상을 구비하고, 이 입계상 중에 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소가 함유되어 있는 질화 알루미늄질 세라믹스로 이루어지는 본체를 준비하는 단계와, 이어서 상기 본체를 플루오르 함유 가스의 플라스마 중에  $500^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 로 유지함으로써 상기 내식층을 생성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 부재의 제조 방법.

#### 청구항15

할로겐계 부식성 가스의 플라스마에 노출되는 웨이퍼 설치 부재로서, 본체와, 상기 본체의 표면에 형성되어 있는 내식층을 구비하고 있고, 상기 내식층은 희토류 원소 및 알칼리토류 원소로 이루어지는 군에서 선택된 한 종류 이상의 원소의 플루오르화물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 웨이퍼 설치 부재.

#### 청구항16

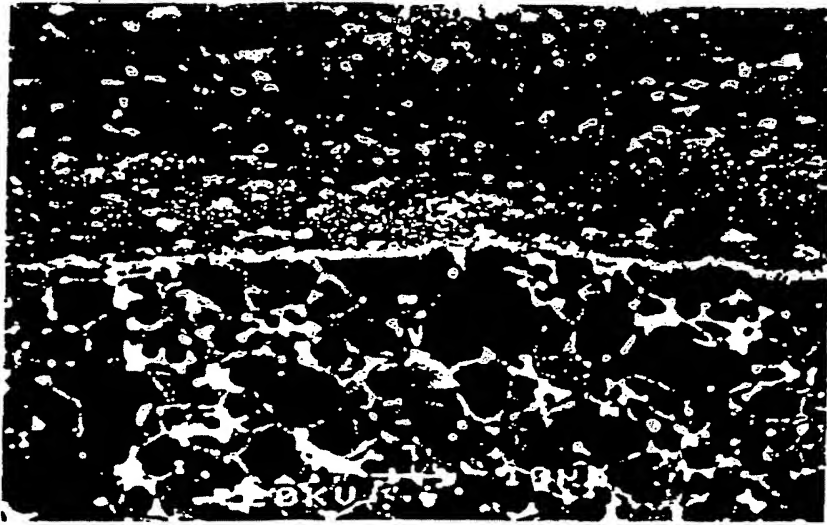
제15항에 있어서, 상기 본체는  $60 W/m \cdot K$  이상의 열전도율을 가지고 있는 질화 알루미늄질 세라믹스로 이루어지는 것을 특징으로 하는 웨이퍼 설치 부재.

도면

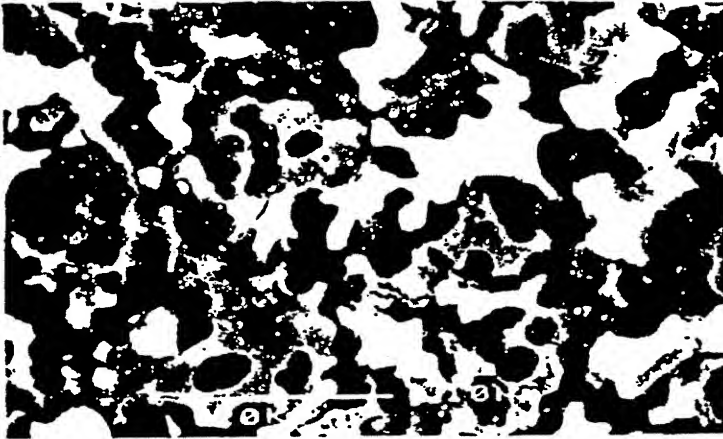
도면1



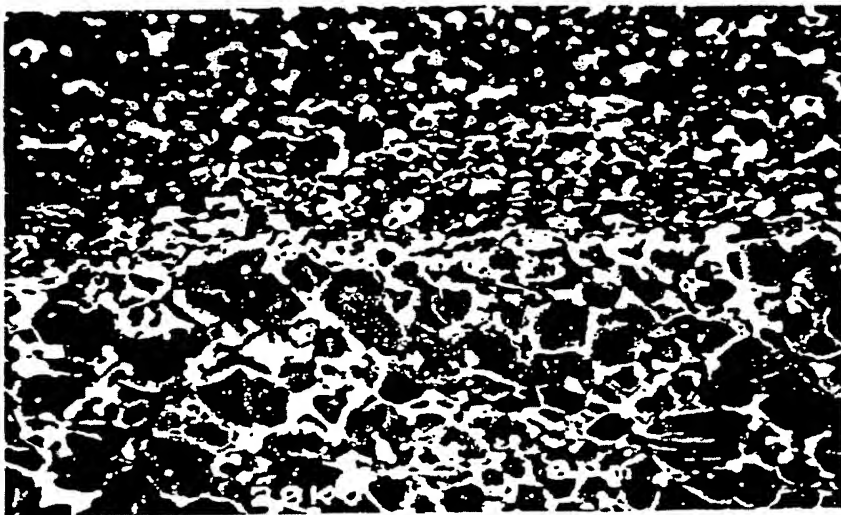
도면2

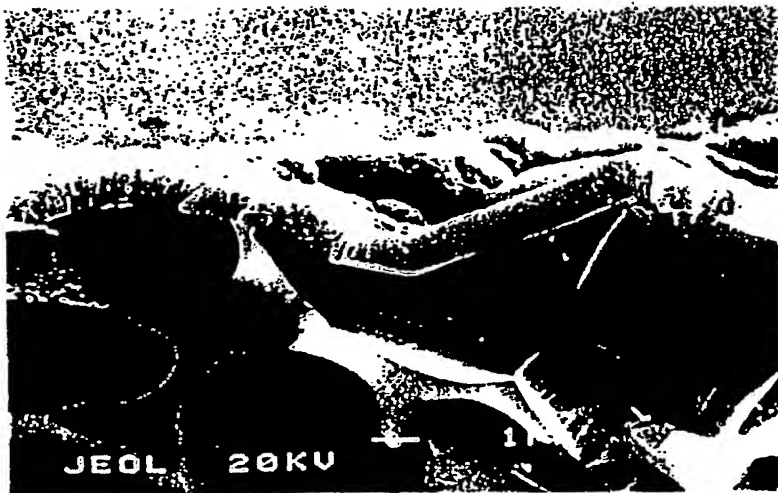


도면3



도면4





도면6

